

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 4 日
Date of Application:

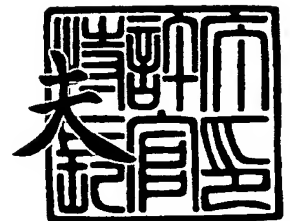
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 7 2 7 7 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 7 2 7 7 3]

出 願 人 日 本 ペ イ ン ト 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 9 3 3 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 02-00201

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 3/10

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 松川 真彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 牧野 一宏

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 島倉 俊明

【特許出願人】

 【識別番号】 000230054

 【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100086586

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100120019

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 八木 敏安

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0116684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化成処理剤及び表面処理金属

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、並びに、アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物からなる化成処理剤であって、

前記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種は、前記化成処理剤中の含有量が固形分濃度で20～10000ppmであり

、
前記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物は、前記化成処理剤中の含有量が固形分濃度で5～5000ppmであり、リン酸イオンを実質的に含有しないことを特徴とする化成処理剤。

【請求項2】 アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物は、イソシアネート基を有する請求項1記載の化成処理剤。

【請求項3】 更に、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、マンガンイオン、鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属イオン(A)、ケイ素含有化合物(B)及び銅イオン(C)からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項1又は2記載の化成処理剤。

【請求項4】 ケイ素含有化合物は、シリカ、水溶性ケイ酸塩化合物、ケイ酸エステル類、アルキルシリケート類及びシランカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1、2又は3記載の化成処理剤。

【請求項5】 pHが2～6.5である請求項1、2、3又は4記載の化成処理剤。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載の化成処理剤により形成された化成皮膜を有することを特徴とする表面処理金属。

【請求項7】 化成皮膜は、金属とエポキシ化合物に含まれる炭素量との合計量を0.1～500mg/m²含む請求項6記載の表面処理金属。

【請求項8】 被処理物は、鉄系金属、亜鉛系金属及び／又はアルミ系金属からなる請求項6又は7記載の表面処理金属。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、化成処理剤及び表面処理金属に関する。

【0002】**【従来の技術】**

金属材料表面にカチオン電着塗装を施す場合、通常、耐食性、塗膜密着性等の性質を向上させる目的で、化成処理が施されている。塗膜の密着性や耐食性をより向上させることができる観点から化成処理において用いられてきたクロメート処理は、近年、クロムの有害性が指摘されるようになっており、クロムを含まない化成処理剤の開発が必要とされてきた。このような化成処理としては、リン酸亜鉛による処理が広く行われている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

しかし、リン酸亜鉛系処理液は、金属イオン及び酸濃度が高く非常に反応性の強い処理液であるため、排水処理における経済性、作業性が良好でない。更に、リン酸亜鉛系処理液による金属表面処理に伴って、水に不溶な塩類が生成して沈殿となって析出する。このような沈殿物は、一般にスラッジと呼ばれ、このようなスラッジを除去し、廃棄することによるコストの発生等が問題とされている。更に、リン酸亜鉛系処理液による金属表面処理においては、表面調整を行うことが必要とされており、工程が長くなるという問題もある。

【0004】

このようなリン酸亜鉛化成処理液又はクロメート化成処理液以外の金属表面処理液として、ジルコニウム化合物からなる金属表面処理液が知られている（例えば、特許文献2参照）。このようなジルコニウム化合物からなる金属表面処理液は、スラッジの発生が抑制される点で上述したようなリン酸亜鉛化成処理剤に比べて優れた性質を有している。

【0005】

しかし、ジルコニウム化合物からなる金属表面処理液によって得られた化成処理皮膜は、カチオン電着塗装又は粉体塗装等により得られる塗膜との密着性が悪く

、通常、このような塗装の前処理工程として行われることは少なかった。

【0006】

上述したような塗膜密着性の問題を改善したジルコニウム化合物含有金属表面処理液として、リン酸イオンを含まず、ジルコニウム化合物、バナジウム、及び、樹脂からなる金属表面処理液の開発もなされている（例えば、特許文献3参照）。しかし、このような金属表面処理液は、バナジウムを含むため人体に対する有害性や廃液処理の問題等を生じる点で好ましくない。

【0007】

更に、自動車車体や部品等の鉄、亜鉛、アルミニウム等の種々の金属素材からなる物品に対して一回の処理ですべての金属の表面処理を行わなければならない場合もあり、このような場合であっても問題なく化成処理を施すことができる化成処理剤の開発が望まれている。

【0008】

【特許文献1】

特開平10-204649号公報

【特許文献2】

特開平7-310189号公報

【特許文献3】

特開2002-60699号公報

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記に鑑み、環境への負荷が少なく、鉄、亜鉛、アルミニウム等のすべての金属に対して良好な化成処理を行うことができる化成処理剤を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、並びに、アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物からなる化成処理剤であって、上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選

ばれる少なくとも一種は、前記化成処理剤中の含有量が固形分濃度で 20 ~ 10000 ppm であり、上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物は、上記化成処理剤中の含有量が固形分濃度で 5 ~ 5000 ppm であり、リン酸イオンを実質的に含有しないことを特徴とする化成処理剤である。

上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物は、イソシアネート基を有することが好ましい。

本発明の化成処理剤は、更に、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、マンガンイオン、鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属イオン (A)、ケイ素含有化合物 (B) 及び銅イオン (C) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有することが好ましい。

【0011】

上記ケイ素含有化合物は、シリカ、水溶性ケイ酸塩化合物、ケイ酸エステル類、アルキルシリケート類及びシランカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

本発明の化成処理剤は、pH が 2 ~ 6.5 であることが好ましい。

【0012】

本発明は、上記化成処理剤により形成された化成皮膜を有することを特徴とする金属基材でもある。

上記化成皮膜は、金属とエポキシ化合物に含まれる炭素量との合計量を 0.1 ~ 500 mg/m² 含むことが好ましい。

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、並びに、フッ素を含有し、クロム、バナジウム等の有害な重金属イオンやリン酸イオンを含有しない化成処理剤である。ジルコニウム含有化成処理剤により金属基材を処理すると、化成処理剤中に溶出した金属イオンが ZrF_6^{2-} のフッ素イオンを置換し、又、界面 pH の上昇により、ジルコニウムの水酸化物又は酸化物が生成され、このジルコニウムの水酸化物又は酸化物が基材表面に析出していると考えられる。

【0014】

このような化成処理剤中に、上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物を含有させると、エポキシ樹脂中のアミノ基及び水酸基がジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種をキレートする。これによってジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種からなる皮膜とエポキシ樹脂皮膜との間に強固な密着性が得られるものと推測される。上記エポキシ樹脂皮膜は、有機成分からなるものであるため、更にその上に形成される電着塗膜や粉体塗装による塗膜等を形成する樹脂成分との親和性が強く、これによって強度の密着性が得られるものと推測される。

【0015】

また、上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物は、カチオン系化合物であり、親水/疎水のバランスを調整しているために、水溶液のpHが上昇することによって不溶化し、析出するという性質を有するものである。このため、金属/水溶液界面でpHが上昇することによって上記エポキシ化合物は、金属表面に析出しやすくなる。X線光電子分光分析による分析の結果では、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種からなる化成皮膜上に上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物が析出していることが明らかとなった。得られた化成皮膜がこのような構造を有することによって、密着性を向上させることができるものと推測される。

【0016】

上記化成処理液に含まれるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種は、化成皮膜形成成分であり、基材にジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む化成皮膜が形成されることにより、基材の耐食性や耐磨耗性を向上させ、更に、次に形成される塗膜との密着性を高めることができる。

【0017】

上記ジルコニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、 K_2ZrF_6 等のアルカリ金属フルオロジルコネート； $(NH_4)_2ZrF_6$ 等のフルオロジルコネート； H_2ZrF_6 等のフルオロジルコネート酸等の可溶性フルオロジルコネ

ート等；フッ化ジルコニウム；酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

【0018】

上記チタンの供給源としては特に限定されず、例えば、アルカリ金属フルオロチタネート、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 等のフルオロチタネート； H_2TiF_6 等のフルオロチタネート酸等の可溶性フルオロジルコネート等；フッ化チタン；酸化チタン等を挙げることができる。

【0019】

上記ハフニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、 H_2HfF_6 等のフルオロハフネート酸；フッ化ハフニウム等を挙げることができる。

上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の供給源としては、皮膜形成能が高いことから ZrF_6^{2-} 、 TiF_6^{2-} 、 HfF_6^{2-} からなる群より選ばれる少なくとも一種を有する化合物が好ましい。

【0020】

上記化成処理剤に含まれるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量は、金属イオン濃度として下限20ppm、上限10000ppmの範囲であることが好ましい。上記下限未満であると得られる化成皮膜の性能が不十分であり、上記上限を超えると、それ以上の効果は望めず経済的に不利である。上記下限は50ppmがより好ましく、上記上限は2000ppmがより好ましい。

【0021】

上記化成処理液に含まれるフッ素は、基材のエッチング剤としての役割を果たすものである。上記フッ素の供給源としては特に限定されず、例えば、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化ホウ素酸、フッ化水素アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素ナトリウム等のフッ化物を挙げることができる。また、錯フッ化物としては、例えば、ヘキサフルオロケイ酸塩が挙げられ、その具体例としてケイフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸亜鉛、ケイフッ化水素酸マンガン、ケイフッ化水素酸マグネシウム、ケイフッ化水素酸ニッケル、ケイフッ化水素酸鉄、ケイフッ化水素酸カルシウム等を挙げることができる。

【0022】

本発明の化成処理剤は、アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物を含有するものである。上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物を化成処理剤に配合することにより、得られる皮膜に含まれるアミノ基の作用、更にエポキシ骨格が塗料樹脂との相溶性を高めているために、塗膜密着性が高まり、良好な安定性を示すことができると考えられる。

【0023】

上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物としては、必要量を化成処理剤中に溶解できる程度の溶解性を有するものであれば、特に限定されない。上記アミノ基としては特に限定されず、例えば、 $-NH_2$ 基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノヒドロキシアミノ基、ジヒドロキシアミノ基、その他1級～3級のアミンを有する化合物等を挙げることができる。

【0024】

上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物は、エポキシ樹脂を骨格とするものであってよい。上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加型エポキシ樹脂、ビスフェノールFプロピレンオキサイド付加型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等を挙げることができる。なかでも、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノールFエピクロルヒドリン型エポキシ樹脂がより好ましい。

【0025】

上記骨格を形成するエポキシ樹脂にアミノ基を導入する反応としては特に限定されるものではなく、溶媒中でエポキシ樹脂とアミン化合物とを混合する方法等の通常の方法を挙げることができる。

【0026】

上記化成処理剤は、上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物を固形分質量比で、下限が5 ppm、上限5000 ppmの範囲内で含有することが好ましい。5

ppm未満であると、得られる化成皮膜中において、適正な塗装後性能が得られないおそれがあり、5000ppmを超えると、効率的に化成皮膜が形成されないおそれがある。より好ましい下限は30ppm、より好ましい上限は2000ppmである。

【0027】

上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物は、更に、イソシアネート基を有するものであることが好ましい。上記イソシアネート基を有することによって、エポキシ樹脂との間に架橋反応を生じることによって、皮膜の物性が向上する点で好ましい。上記イソシアネート基は、ブロック剤でブロックされたブロックイソシアネート基又はハーフブロックされたハーフブロックイソシアネート基であることが好ましい。ブロックされていることによって、水系の化成処理剤中に安定に配合することができる。

【0028】

上記ブロックイソシアネート基は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の一部がブロックされた部分ブロックポリイソシアネート化合物をエポキシ樹脂と反応させることによってエポキシ樹脂中に導入することができる。上記ポリイソシアネート化合物としては特に限定されず、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート（3量体を含む）、テトラメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）等の脂環族ポリイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等を挙げることができる。

【0029】

上記ブロック剤としては特に限定されず、例えば、n-ブタノール、n-ヘキシルアルコール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、フェノールカルビノール、メチルフェニルカルビノール等の一価のアルキル（又は芳香族）アルコール類；エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル等のセロソルブ類；フェノール、パラ-tert-ブチル

フェノール、クレゾール等のフェノール類；ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、メチルアミルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類； ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタムに代表されるラクタム類等を挙げることができる。オキシム類及びラクタム類のブロック剤は低温で解離するため、樹脂硬化性の観点からより好ましい。

【0030】

上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物は、更に、リン元素を有するものであってもよい。上記リン元素は、リン酸エステル基として上記アミノ基を有する可溶性エポキシ樹脂中に含まれることが好ましい。上記リン酸エステル基は、部分的にアルキル化されたものであってもよい。上記リン酸エステル基は、上記エポキシ基とリン酸化合物との反応によってエポキシ樹脂に導入することができる。

【0031】

上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物からなる樹脂の例としては、アデカレジン EM-0436 シリーズ、アデカレジン EM-0436 F シリーズ、アデカレジン EM0718 シリーズ（いずれも旭電化工業社製）等の市販の製品を使用することもできる。

【0032】

本発明の化成処理液は、更に、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、マンガンイオン、鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種（A）、銅イオン（B）、及び、ケイ素含有化合物（C）からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましい。これらの成分を含有することによって、より塗膜密着性を向上させることができる。

【0033】

上記亜鉛イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、マンガンイオン、鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属イオン（A）の含有量は、下限 1 ppm、上限 500 ppm の範囲内であることが好ましい。1 ppm 未満であると、得られる化成皮膜の耐食性が低下して好ましくない。1000 ppm を超えると、それ以上の効果の向上はみられず経済的に不

利であり、塗装後密着性が低下するおそれがある。上記下限は、30 ppmがより好ましく、上記上限は、2000 ppmがより好ましい。

【0034】

上記銅イオン（B）の含有量は、下限0.5 ppm、上記100 ppmの範囲内であることが好ましい。0.5 ppm未満であると、得られる化成皮膜の耐食性が低下して好ましくない。100 ppmを超えると、亜鉛系基材及びアルミニウム系基材に対して負の作用をもたらすおそれがある。上記下限は、2 ppmがより好ましく、上記上限は、50 ppmがより好ましい。上記銅イオンは、特に、金属基材表面に置換めつきすることにより化成皮膜を安定化する効果が高く、金属基材表面に生じる錆を安定化するため、他の成分と比較して少量で高い効果を得ることができると推測される。

【0035】

上記（A）及び（B）の各成分の供給源としては特に限定されず、例えば、硝酸化物、硫酸化物、又は、フッ化物等として化成処理剤に配合することができる。なかでも、化成反応に悪影響を及ぼさないため、硝酸化物が好ましい。

【0036】

上記ケイ素含有化合物（C）としては特に限定されず、例えば、水分散性シリカ等のシリカ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等の水溶性ケイ酸塩化合物、ケイ酸エステル類、ジエチルシリケート等のアルキルシリケート類、シランカップリング剤等を挙げることができる。なかでも、化成皮膜のバリア性を高める効果があることからシリカが好ましく、化成処理液中での分散性が高いことから水分散性シリカがより好ましい。上記水分散性シリカとしては特に限定されず、例えば、ナトリウム等の不純物が少ない、球状シリカ、鎖状シリカ、アルミ修飾シリカ等を挙げることができる。上記球状シリカとしては特に限定されず、例えば、「スノーテックスN」、「スノーテックスO」、「スノーテックスOXS」、「スノーテックスUP」（いずれも日産化学工業株式会社製）等のコロイダルシリカや、「アエロジル」（日本アエロジル株式会社製）等のヒュームドシリカ等を挙げることができる。上記鎖状シリカとしては特に限定されず、例えば、「スノーテックスPS-M」、「スノーテックスPS-MO」、「

スノーテックスPS-SO」(いずれも日産化学工業株式会社製)等のシリカゾル等を挙げることができる。上記アルミ修飾シリカとしては、「アデライトAT-20A」(旭電化工業株式会社製)等の市販のシリカゾル等を挙げることができる。

【0037】

上記ケイ素含有化合物の含有量は、ケイ素成分として、下限20ppm、上限5000ppmの範囲内であることが好ましい。20ppm未満であると、得られる化成皮膜の耐食性が低下して好ましくない。5000ppmを超えると、それ以上の効果の向上はみられず経済的に不利であり、塗装後密着性が低下するおそれがある。上記下限は、50ppmがより好ましく、上記上限は、2000ppmがより好ましい。

上記(A)～(C)の成分を配合することにより、化成皮膜中のフッ素濃度を低減させ、化成皮膜としての性能を向上させると推測される。

【0038】

上記ケイ素含有化合物(C)としては、更に、シランカップリング剤及びそれらの加水分解物を挙げることにもできる。上記シランカップリング剤としては特に限定されないが、例えば、アミノ基含有シランカップリング剤等が好適に使用される。化成処理剤に上記アミノ基含有シランカップリング剤を配合することにより、化成皮膜と塗膜との界面において硬化反応が促進され、両者の密着性が向上される。上記アミノ基含有シランカップリング剤としては、分子中に少なくとも1つのアミノ基を有し、かつ、シロキサン結合を有するものであれば特に限定されない。

【0039】

上記アミノ含有シランカップリング剤としては特に限定されず、例えば、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-2-ブチリデン)プロピルアミン、N-(ビニルベンジル)-2-ア

ミノエチルー 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N，N-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン等を挙げることができる。

【0040】

上記シランカップリング剤は、その加水分解物であってもよい。上記シランカップリング剤の加水分解物は、従来公知の方法、例えば、シランカップリング剤をイオン交換水に溶解し、任意の酸で酸性に調整する方法等により製造することができる。

【0041】

上記シランカップリング剤の配合量は、固形分濃度で下限 1 ppm、上限 1000 ppm の範囲内であることが好ましい。5 ppm 未満であると、十分な塗膜密着性を得ることができない。5000 ppm を超えると、それ以上の効果は望めず、経済的に不利である。上記下限は、10 ppm がより好ましく、30 ppm が更に好ましい。上記上限は、3000 ppm がより好ましく、1000 ppm が更に好ましい。

【0042】

上記（A）～（D）の各成分は、単独で使用するものではなく、必要に応じて 2 以上の成分を併用して使用するものであってもよい。2 以上の成分を同時に使用する場合、各成分毎の含有量がそれぞれ上記範囲内にあることが好ましく、各成分の合計量は、特に限定されるものではない。

特に好ましい組み合わせとしては、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、マンガンイオン、鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属イオン（A）と銅イオン（C）、ケイ素含有化合物（B）と銅イオン（C）の組み合わせを挙げることができる。

【0043】

本発明の化成処理剤は、pH が下限 2、上限 6.5 の範囲内に調整されていることが好ましい。pH 2 未満であると、アミノ基含有エポキシ樹脂が析出しにくくなるため、塗膜密着性を十分に改善することができない場合がある。pH が 6.5 を超えると、化成処理反応が十分に進行しない場合がある。上記下限は、3 であることがより好ましく、上記上限は、5.5 であることが好ましい。本発明の

化成処理剤は、上述したような錯フッ化物イオンや、硝酸塩、硫酸塩、フッ化物塩等を含有する場合があるため、pHを上記範囲内に調整するためには、アルカリ成分を添加することが好ましい。pHを調整するために使用することができるアルカリ成分としては特に限定されず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、アミン化合物等を挙げることができる。

【0044】

本発明の化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含有しないものである。実質的にリン酸イオンを含まないとは、リン酸イオンが化成処理剤中の成分として作用する程含まれていないことを意味する。上記化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含まないことから、環境負荷の原因となるリンを実質的に使用することがなく、リン酸亜鉛処理剤を使用する場合に発生するリン酸鉄、リン酸亜鉛等のようなスラッジの発生を抑制することができる。

【0045】

本発明の化成処理剤は、pHが下限2.0、上限6.5での範囲内であることが好ましい。2.0未満であると、エッチング過剰となり十分な皮膜形成ができなくなる。6.5を超えると、エッチングが不十分となり良好な皮膜が得られない。上記下限は、3.0がより好ましく、上記上限は、5.5がより好ましい。pHを調整するために、硝酸、硫酸等の酸性化合物、及び、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の塩基性化合物を使用することができる。

【0046】

本発明の化成処理剤による金属表面の処理方法は、特に限定されるものではなく、金属表面に上記化成処理剤を接触させることによって行うことができる。処理方法としては特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法、ロールコート法等を挙げることができる。

【0047】

上記処理方法においては、処理液の温度を下限20℃、上限70℃の範囲内に調整することによって行うことが好ましい。このような温度範囲内で反応を行うことによって、化成処理反応を効率よく行うことができる。上記下限は、30℃であることがより好ましく、上記上限は、50℃であることがより好ましい。処理

時間は、化成処理液の濃度や処理温度によっても異なるが、20～300秒であることが好ましい。

【0048】

上記処理方法においては、上記化成処理剤によって化成処理される前に脱脂処理、脱脂後水洗処理を行い、化成処理後に化成後水洗処理を行うことが好ましい。

【0049】

上記脱脂処理は、基材表面に付着している油分や汚れを除去するために行われるものであり、無リン・無窒素脱脂洗浄液等の脱脂剤により、通常30～55℃において数分間程度の浸漬処理がなされる。所望により、脱脂処理の前に、予備脱脂処理を行うことも可能である。

上記脱脂後水洗処理は、脱脂処理後の脱脂剤を水洗するために、大量の水洗水によって1回又はそれ以上スプレー処理を行うことにより行われるものである。

【0050】

上記化成後水洗処理は、その後の各種塗装後の密着性、耐食性等に悪影響を及ぼさないようにするために、1回又はそれ以上により行われるものである。この場合、最終の水洗は、純水で行われることが適当である。この化成後水洗処理においては、スプレー水洗又は浸漬水洗のどちらでもよく、これらの方法を組み合わせて水洗することもできる。

また、本発明の化成処理剤を使用する化成処理は、リン酸亜鉛系化成処理剤を用いた処理方法において、必須となっている表面調整処理を行わなくてもよい場合、より少ない工程で金属基材の化成処理を行うことができる。

【0051】

本発明の化成処理液を使用する化成処理においては、上記化成後水洗処理の後で乾燥工程は必ずしも必要ではない。乾燥工程を行わず化成皮膜がウェットな状態のまま、塗装を行っても得られる性能に影響は与えない。また、乾燥工程を行う場合は、冷風乾燥、熱風乾燥等を行うことが好ましい。熱風乾燥を行う場合、有機分の分解を防ぐためにも、300℃以下が好ましい。

【0052】

本発明の化成処理剤により処理される金属基材は、鉄系基材、アルミニウム系基

材、及び、亜鉛系基材等を挙げることができる。鉄、アルミニウム、及び、亜鉛系基材とは、基材が鉄及び／又はその合金からなる鉄系基材、基材がアルミニウム及び／又はその合金からなるアルミニウム基材、基材が亜鉛及び／又はその合金からなる亜鉛系基材を意味する。本発明の化成処理剤は、鉄系基材、アルミニウム系基材、及び、亜鉛系基材のうちの複数の金属基材からなる被塗物の化成処理に対しても使用することができる。

【0053】

本発明の化成処理剤は、通常のジルコニウムの化成処理剤においては、十分な塗膜密着性を得ることが困難である鉄系基材に対しても、十分な塗膜密着性を付与することができる点で好ましく、このため、特に少なくとも一部に鉄系基材を含む被処理物の処理にも使用することができる点で優れた性質を有するものである。

【0054】

上記鉄系基材としては特に限定されず、例えば、冷延鋼板、熱延鋼板等を挙げることができる。上記アルミニウム系基材としては特に限定されず、例えば、5000番系アルミニウム合金、6000番系アルミニウム合金等を挙げることができる。上記亜鉛系基材としては特に限定されず、例えば、亜鉛めっき鋼板、亜鉛－ニッケルめっき鋼板、亜鉛－鉄めっき鋼板、亜鉛－クロムめっき鋼板、亜鉛－アルミニウムめっき鋼板、亜鉛－チタンめっき鋼板、亜鉛－マグネシウムめっき鋼板、亜鉛－マンガンめっき鋼板等の亜鉛系の電気めっき、溶融めっき、蒸着めっき鋼板等の亜鉛又は亜鉛系合金めっき鋼板等を挙げることができる。上記化成処理剤を用いて、鉄、アルミニウム及び亜鉛系基材を同時に化成処理することができる。

【0055】

本発明の化成処理剤により得られる化成処理皮膜は、皮膜量が金属の合計量とエポキシ化合物に含まれる炭素量との合計量で下限 0.1 mg/m^2 、上限 500 mg/m^2 であることが好ましい。 0.1 mg/m^2 未満であると、均一な化成処理皮膜が得られず好ましくない。 500 mg/m^2 を超えると、経済的に不利である。上記下限は、 5 mg/m^2 がより好ましく、上記上限は、 200 mg/

m² がより好ましい。

【0056】

本発明の化成処理剤により形成された化成処理皮膜を有する金属基材に対して行うことができる塗装としては特に限定されず、カチオン電着塗装、粉体塗装等の従来公知の塗装を行うことができる。なかでも、鉄、亜鉛、アルミニウム等の全ての金属に対して良好な処置を施すことができることから、少なくとも一部が鉄系基材からなる被処理物のカチオン電着塗装の前処理として好適に使用することができる。上記カチオン電着塗装としては特に限定されず、アミノ化エポキシ樹脂、アミノ化アクリル樹脂、スルホニウム化エポキシ樹脂等からなる従来公知のカチオン電着塗料を塗布することができる。

【0057】

本発明の化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を皮膜形成成分として含有する化成処理剤である。本発明の化成処理剤によって形成された化成皮膜は、塗膜との密着性が良好であるため、金属と塗膜との密着性を改善させるための、金属表面の前処理として使用することができる。更に、本発明の化成処理剤は、密着性が改善することによって、従来ジルコニウム含有化成処理剤では十分な密着性を得ることができなかった鉄系基材に対しても塗膜密着性に優れた化成処理皮膜を形成することができる。

【0058】

本発明で使用する化成処理剤は、リン酸イオンを含まないため、環境に対する負荷が少なく、スラッジも発生しない。更に、本発明の化成処理剤を使用する化成処理は、表面調整工程を必要としないため、より少ない工程で金属基材の化成処理を行うことができる。

【0059】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。また、実施例中、「部」は特に断りのない限り「質量部」を意味し、「%」は特に断りのない限り「質量%」を意味する。

【0060】

製造例 1 (アミノ基含有可溶性エポキシ化合物 A の製造方法)

エポキシ等量 190 のビスフェノール F エピクロルヒドリン型エポキシ化合物 190 質量部にジエタノールアミン 30 部、酢酸セロソルブ 110 部を加え、100℃で 2 時間反応させ、不揮発分 70% のアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 A を得た。

【0061】**製造例 2 (リン元素を有するアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 B の製造方法)**

エポキシ等量 190 のビスフェノール F エピクロルヒドリン型エポキシ化合物 190 質量部にリン酸モノエチル 38 部を配合し、130℃で 3 時間攪拌しリン元素を有するエポキシ樹脂を得た。さらにジエタノールアミン 30 部、酢酸セロソルブ 110 部を加え、100℃で 2 時間反応させ、不揮発分 70% のリン元素を有するアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 B を得た。

【0062】**製造例 3 (イソシアネート基を有するアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 C の製造方法)**

NCO が 13.3%、不揮発分 75% のトリメチロールプロパンの 2,4-トルエンジイソシアネートプレコポリマーを 100 部、ノニルフェノール 44 部、ジメチルベンジルアミン 5 部、酢酸セロソルブ 65 部を混合し、窒素下 80℃で 3 時間攪拌、反応させ、不揮発分 70%、NCO% が 20% の部分ブロック化ポリイソシアネートを得た。

上記製造例 1 で製造したアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 A 70 部と上記部分ブロック化ポリイソシアネート 30 部を混合し、80℃で 4 時間攪拌して反応させた後、赤外線分光分析で NCO 基の吸収が完全になくすることを確認した。その後酢酸 3 部を混合し、さらにイオン交換水で希釈して不揮発分 25%、pH 4.1 であるイソシアネート基を有するアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 C を得た。

【0063】**製造例 4 (リン元素及びイソシアネート基を有するアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 D の製造方法)**

上記製造例 1 で製造したアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 A の代わりに、上記製造例 2 で製造したリン元素を有するアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 B を使用する以外は、上記製造例 3 と同様にしてリン元素及びイソシアネート基を有するアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 D を得た。

【0064】

樹脂製造例 5（リン元素及びイソシアネート基を有するアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 E の製造方法）

エポキシ等量 190 のビスフェノール A エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂の代わりにエポキシ等量 500 のビスフェノール F 型エピクロルヒドリン型エポキシ化合物を用い、さらにアミン付加の際にジエタノールアミン 30 部と酢酸セロソルブ 110 部の代わりに N-メチルエタノールアミン 65 部と酢酸セロソルブ 245 部を用いたこと以外は、上記製造例 4 と同様にして、リン元素及びイソシアネート基を有するアミノ基含有可溶性エポキシ化合物 E を得た。

【0065】

実施例 1～17、比較例 5～8

市販の冷間圧延鋼板（SPCC-SD、日本テストパネル社製、70mm×150mm×0.8mm）、亜鉛系めっき鋼板（GA 鋼板、日本テストパネル社製、70mm×150mm×0.8mm）、5000 系アルミニウム（日本テストパネル社製、70mm×150mm×0.8mm）又は 6000 系アルミニウム（日本テストパネル社製、70mm×150mm×0.8mm）を基材として、下記の条件で塗装前処理を施した。

（1）塗装前処理

脱脂処理：2 質量％「サーフクリーナー EC92」（日本ペイント社製脱脂剤）で 40℃、2 分間浸漬処理した。

脱脂後水洗処理：水道水で 30 秒間スプレー処理した。

【0066】

化成処理：表 1 に示した組成を有する化成処理材を調製し、表 1 に記載された条件で化成処理材注剤中に浸漬することによって、化成処理を行った。なお、pH の調整には、硝酸及び水酸化ナトリウムを用いた。なお、比較例におけるリン酸

亜鉛処理は、サーフダインSD-6350（日本ペイント社製リン酸亜鉛処理剤）を用いて、35℃で2分浸漬後して行った。

【0067】

化成後水洗処理：水道水で30秒間スプレー処理した。更にイオン交換水で30秒間スプレー処理した。

乾燥処理：水洗処理後の金属基材を乾燥せずにウェットなまま次の塗装工程に入るもの、冷風乾燥させたもの、熱風乾燥炉を用いて、80℃で5分間乾燥させたものを作製した。なお、皮膜量は、金属の合計量とエポキシ化合物に含まれる炭素量との合計量で表した。金属の合計量は、「XRF1700」（島津製作所製蛍光X線分析装置）を用いて分析し、エポキシ化合物中の炭素量は、「RC412」（LECO社製水分分析装置）を用いて分析した。

【0068】

（2）塗装

化成処理剤1L当たり1m²の冷間圧延鋼板を処理した後に、「パワーニクス110」（日本ペイント社製カチオン電着塗料）を用いて乾燥膜厚20μmになるように電着塗装し、水洗後、170℃で20分間加熱して焼き付け、試験板を作成した。

【0069】

評価試験

〈皮膜外観〉

各実施例及び比較例で調製された化成処理剤により得られた化成皮膜を、冷風乾燥させた後、皮膜外観を目視で観察した。

○：ムラなし

×：ムラあり

【0070】

〈スラッジ観察〉

化成処理剤1L当たり1m²の冷間圧延鋼板を処理した後、化成処理剤中の濁りを目視観察した。評価結果を表2に示した。

○：濁りなし

×：濁りあり

【0 0 7 1】

〈二次密着性試験（S D T）〉

得られた試験板に、素地まで達する縦平行カットを2本入れた後、5 % N a C l 水溶液中において5 0 ℃で4 8 0 時間浸漬した。その後、カット部をテープ剥離し、塗料の剥離を観察した。

◎：剥離なし

○：若干剥離

×：剥離幅3 mm以上

評価結果は、表2に示す。

【0 0 7 2】

比較例1～4

脱脂後水洗処理の後に、サーフファイン5 N - 8 M（日本ペイント社製）を用いて室温で3 0 秒間表面調整を行い、サーフダインS D - 6 3 5 0（日本ペイント社製リン酸亜鉛系化成処理剤）を用いて3 5 ℃で2 分間浸漬処理を行うことで化成処理を施したこと以外は実施例と同様にして試験板を得た。使用した基材、化成処理剤のp H、処理条件及び乾燥条件は表1に示した通りである

【0 0 7 3】

【表 1】

No	Zr/Ti ¹⁾	エポキシ化合物	金属イオン	Si化合物	pH	処理時間 (秒)	温度 (°C)
実施例1	Zr(100ppm)	D(300ppm)	なし	なし	4	60	40
実施例2	Zr(100ppm)	E(300ppm)	Zn(500ppm)	なし	4	60	40
実施例3	Zr(500ppm)	A(500ppm)	Zn(500ppm)	SiO ₂ (500ppm)	4	60	40
実施例4	Zr(250ppm)	B(25ppm)	Zn(500ppm)+Mg(500ppm)	なし	4	60	40
実施例5	Zr/Ti(250/100)	D(4000ppm)	Mg(300ppm)+Ca(100ppm)	なし	3.5	120	40
実施例6	Zr(8000ppm)	C(1000ppm)	Mg(8000ppm)	SiO ₂ (3ppm)	2.5	90	25
実施例7	Zr(30ppm)	D(100ppm)	Zn(2ppm)+Mg(2ppm)+Al(2ppm)	A(50ppm)	6	90	60
実施例8	Zr(100ppm)	E(300ppm)	Cu(5ppm)	なし	4	60	40
実施例9	Ti(250ppm)	B(500ppm)	Cu(80ppm)	なし	4	10	35
実施例10	Zr(500ppm)	A(500ppm)	なし	ケイ酸Na(5ppm)	4	60	40
実施例11	Zr(100ppm)	E(100ppm)	Zn(300ppm)+Mn(30ppm)	B(100ppm)	3	90	40
実施例12	Zr(250ppm)	D(500ppm)	Zn(500ppm)	C(8000ppm)	4	60	40
実施例13	Zr(500ppm)	C(300ppm)	Mg(500ppm)	D(100ppm)	4	60	40
実施例14	Zr(250ppm)	D(300ppm)	Fe(100ppm)+Zn(200ppm)	SiO ₂ (50ppm)	4.5	1000	35
実施例15	Zr(100ppm)	E(200ppm)	Cu(5ppm)	SiO ₂ (100ppm)	4	120	40
実施例16	Ti(1000ppm)	C(500ppm)	Zn(100ppm)	A(100ppm)	4	60	35
実施例17	Zr(3000)	E(300ppm)	Zn(500ppm)	SiO ₂ (200ppm)	3.5	60	40
比較例1	リン酸亜鉛	—	—	—	—	120	35
比較例2	リン酸亜鉛	—	—	—	—	120	—
比較例3	リン酸亜鉛	—	—	—	—	120	—
比較例4	リン酸亜鉛	—	—	—	—	120	—
比較例5	Zr(100ppm)	樹脂F(300ppm)	なし	なし	4	60	40
比較例6	Zr(15000ppm)	樹脂F(20000ppm)	Fe(15000ppm)	SiO ₂ (12000ppm)	4	60	40
比較例7	Zr(100ppm)	樹脂F(100ppm)	Cu(200ppm)	なし	4	90	40
比較例8	Zr(10ppm)	樹脂F(500ppm)	Mn(3ppm)	ケイ酸Na(0.5ppm)	4	3	18

注1)Zr源としてはH₂ZrF₆を使用し、Ti源としてはH₂TiF₆を用いた。

注2)ZrやTiやその他の金属イオン濃度は金属成分としての濃度

注3)エポキシ化合物濃度は固形分濃度として表示

化合物F: デナキャストEM-101(長瀬産業社製、エピビス型のエポキシ樹脂を乳化した水分散型エポキシ樹脂)

注4)SiO₂やけい酸Naの濃度はSi成分濃度として表記。

Si化合物A: KBP-90(信越シリコン社製)、濃度は固形分濃度として表示

Si化合物B: γ-アミノプロピルトリエトキシラン(信越シリコン社製)、濃度は固形分濃度として表示

Si化合物C: Si化合物Bに酢酸を添加してpH4に調整した後、室温で3日間加水分解したもの、濃度は固形分で表示

Si化合物D: γ-グリッドキプロトリエトキシラン(信越シリコン社製)

注5)処理を行った素材は下記のものである。

SPC: 冷延鋼板; SPCC-SD(日本テストパネル社製)

GA: 亜鉛系メッキ鋼板(日本テストパネル社製)

5000Al: 5000系アルミ(日本テストパネル社製)

6000Al: 6000系アルミ(日本テストパネル社製)

【0074】

【表 2】

No	浴外観	素材	皮膜量 (mg/m ²)	SDT
実施例1	○	SPC	28	◎
実施例2	○	SPC	43	◎
実施例3	○	SPC	72	◎
実施例4	○	SPC	68	◎
実施例5	○	GA	57	◎
実施例6	○	GA	83	◎
実施例7	○	5000Al	5	◎
実施例8	○	SPC	31	◎
実施例9	○	GA	52	○
実施例10	○	6000Al	60	◎
実施例11	○	SPC	68	○
実施例12	○	SPC	47	◎
実施例13	○	SPC	69	◎
実施例14	○	GA	366	◎
実施例15	○	SPC	53	◎
実施例16	○	5000Al	73	◎
実施例17	○	SPC	112	◎
比較例1	—	SPC	2400	◎
比較例2	—	GA	3200	◎
比較例3	—	5000Al	1800	◎
比較例4	—	6000Al	1900	◎
比較例5	—	SPC	35	×
比較例6	×	SPC	553	×
比較例7	○	5000Al	57	×
比較例8	○	SPC	0.05	×

【0075】

表2より本発明の化成処理剤により得られた化成皮膜には、ムラが生じないことが示された。更に、本発明の化成処理剤中には、スラッジの発生がみられず、本発明の化成処理剤により得られた化成皮膜は、鉄系基材においても良好な塗膜密着性を有することが示された。一方、比較例で調製した化成処理剤は、スラッジの発生を抑えつつ、かつ、外観及び塗膜密着性に優れる化成皮膜を得ることはできなかった。

【0076】

【発明の効果】

本発明の化成処理剤により、塗膜密着性に優れる化成皮膜を得ることができた。更に、本発明の化成処理剤は、クロムやバナジウム等の環境に対する負荷が大きい重金属やリン酸イオンを使用することが不要であり、スラッジの発生も見られない化成処理剤である。本発明の化成処理剤を使用する化成処理においては、表面調整を行わなくても良好な化成皮膜が形成されることから、作業性及びコストの面でも良好な化成処理剤である。更に、本発明の化成処理剤は、鉄系基材に対しても十分な塗膜密着性を与えることができるため、少なくとも一部に鉄系基材を含む被処理物に対しても処理を行うことができる

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境への負荷が少なく、鉄、亜鉛、アルミニウム等のすべての金属に対して良好な化成処理を行うことができる化成処理剤を提供する。

【解決手段】 ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、並びに、アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物からなる化成処理剤であって、上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種は、上記化成処理剤中の含有量が固形分濃度で 2 0 ～ 1 0 0 0 0 p p m であり、上記アミノ基を有する可溶性エポキシ化合物は、前記化成処理剤中の含有量が固形分濃度で 5 ～ 5 0 0 0 p p m であり、リン酸イオンを実質的に含有しないことを特徴とする化成処理剤。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 7 2 7 7 3
受付番号	5 0 2 0 1 9 5 2 9 5 2
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年12月24日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 7 2 7 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 0 0 5 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

氏 名

日本ペイント株式会社